



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07188634 A

(43) Date of publication of application: 25.07.95

(51) Int. Cl **C09J163/00**
C09J163/00
C08G 59/40
C09J 7/02
C09J 7/02

(21) Application number: 05350437

(22) Date of filing: 27.12.93

(71) Applicant: KONISHI KK

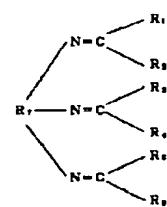
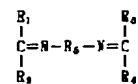
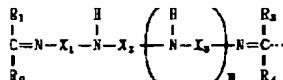
(72) Inventor: HORII KYUICHI
WAKAHARA NAOKI

**(54) ONE-PACK HARDENABLE
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE BASED ON
EPOXY RESIN AND HARDENABLE
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE MADE
BY USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a one-pack hardenable pressure-sensitive adhesive which hardens at ordinary temperature, does not need temporary fixing and gives a hardened material excellent in resilience, etc., by using an epoxy resin, a specified ketimine, a modified silicone resin, a catalyst for this resin, and a tack improver as the constituents.

CONSTITUTION: This adhesive contains an epoxy resin, a ketimine represented by formula I [wherein R₁ to R₄ are each H, 1-6C alkyl, or (alkylated) phenyl; X₁ to X₃ are each 2-6C alkylene; and m is 0 to 1] and having the imino group in the skeleton reacted with at least one of styrene oxide, butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, etc., a ketimine represented by formula II (wherein R₅ is the skeleton of a diamine, such as a polyetherdiamine, an aliphatic diamine or an aromatic diamine) or a ketimine represented by formula III [wherein R₁ to R₆ are each H, 1-6C alkyl or (alkylated) phenyl; and R₇ is the skeleton of a triamine, such as a polyethertriamine or an alicyclic triamine], a modified silicone resin, a catalyst for this resin, and a tack improver.



I

II

III

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188634

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 J 163/00
C 0 8 G 59/40
C 0 9 J 7/02

識別記号
J F L
J F P
N J J
J K A
J K K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全14頁)

(21)出願番号 特願平5-350437

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000105648
コニシ株式会社
大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
(72)発明者 堀井 久一
大阪府寝屋川市寝屋31
(72)発明者 若原 直樹
奈良市学園北1丁目16番30-405号
(74)代理人 弁理士 尾関 弘

(54)【発明の名称】 一液硬化型エポキシ樹脂系粘接着型接着剤、及びこれを用いた粘接着型テープ

(57)【要約】

【目的】一液型のエポキシ樹脂系接着剤でありながら、常温で硬化でき、貯蔵安定性が大きく、その硬化過程において、適正なオープンタイムをとることにより粘着性が発生し、反応が進むことにより接着に変体するという仮止めが不要の、弾力性の優れた硬化物を与えうる接着剤を新たに開発すること。また、開発した接着剤を用いて、粘接着型のテープを開発すること。

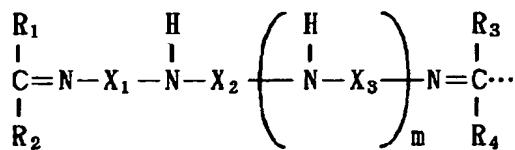
【構成】エポキシ樹脂、特定のケチミン、変性シリコーン樹脂及び変性シリコーン樹脂用触媒タック向上剤を含有して成る組成物を粘接着剤として使用すること。また、開発した接着剤とテープ用基材を用いて、粘接着型のテープとして使用すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)エポキシ樹脂

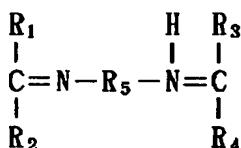
(a)下記一般式

【化1】



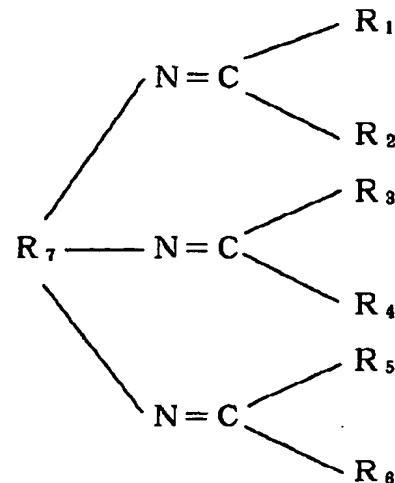
[但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一または異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、X₁、X₂及びX₃は同一または相違なる炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは0～1の整数である]で表されるケチミンであって、且つその骨格中のイミノ基がスチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m,p-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種と反応したもの。又は、

【化2】



で表されるケチミン。[但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有し又は有しないフェニル基である。また、R₅はベースとなるジアミンの骨格であり、そのジアミンとしてはポリエーテルジアミン、脂肪芳香族ジアミン、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、複素環式ジアミン、又は脂肪族ポリジアミン等を示す。]又は

【化3】



*で表されるケチミン。[但し式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有して又は有しないフェニル基である。また、R₇はベースとなるトリアミンの骨格であり、そのトリアミンとしては、ポリエーテルトリアミン、脂環式トリアミン、脂環・芳香族トリアミン等を示す。]

(a)変性シリコーン樹脂
(b)変性シリコーン樹脂用触媒及び
(c)タック向上剤

を含有してなる一液硬化型エポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項2】(a)変性ウレタン樹脂が更に含有されている請求項1に記載のエポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項3】(b)シラン化合物が更に含有されている請求項1に記載のエポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれかの接着剤を用いた粘接着型テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ樹脂系接着剤に関するもので、更に詳しくは一液硬化型のエポキシ樹脂系粘接着剤に関するもので、特に、仮止めを必要とする同種又は異種材料の接着に極めて好適な粘接着型接着剤及び同テープに関するもの。

【0002】

【従来の技術】従来の一液硬化型のエポキシ接着剤は、

* 硬化過程において粘着性がないために、両面テープでの仮止めをしたり、粘着テープで接着物を外部より仮固定する等の必要性があり、極めて煩わしい操作を必須とした。

【0003】また、粘着性のあるゴム系接着剤や粘着剤は当然ながら初期の粘着性は良好であるが、長期の接着性や耐熱性に問題があり、その使用範囲には限界があつた。

【0004】このため、粘着から接着へ変わるという理

想的な一液型室温硬化型接着剤やテープは現在いまだ実用には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、一液型のエポキシ樹脂系接着剤でありながら、常温で硬化でき、その硬化過程において仮止めの必要としない粘着性が発生し、更に硬化が進行すると接着へと変体し、耐熱性や耐久性が優れ、貯蔵安定性が大きく、しかも弾力性の優れた硬化物を与えうる接着剤を新たに開発することである。

【0006】また、この粘接着剤を用いて作成した片面及び両面テープは、初期粘着性を当然に有し、上記同様に耐熱性や耐久性の優れた接着性テープに変体する。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、

(1)エポキシ樹脂

(2)下記一般式

【0008】

【化1】

【0009】【但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一または異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、X₁、X₂及びX₃は同一または相違なる炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは0～1の整数である】

【0010】で表されるケチミンであって、且つその骨格中のイミノ基がスチレンオキサイド、ブチルグリシルエーテル及びアリルグリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m,p-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種と反応したもの。又は、

【0011】

【化2】

【0012】で表されるケチミン。【但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有し又は有しないフェニル基である。また、R₄はベースとなるジアミンの骨格であり、そのジアミンとしてはポリオキシエチレンジアミンやポリオキシプロピレンジアミン等のポリエーテルジアミン、キシリレンジアミン等の脂肪芳香族アミン、フェニレンジアミンやジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン、メンセンジアミンやイソホロンジアミ

ン等の脂環式アミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等の複素環式ジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンである。】又は

【0013】

【化3】

【0014】で表されるケチミン。【但し式中R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有して又は

10 有しないフェニル基である。また、R₄はベースとなるトリアミンの骨格であり、そのトリアミンとしては、トリオールより誘導される脂肪族トリアミン等のポリエーテルトリアミンや、ポリシクロアリファティクトリアミン等の脂環式トリアミンや、アリルアミンを有したポリシクロアリファティクトリアミン等の脂環・芳香族トリアミン等である。】

【0015】(1)変性シリコーン樹脂

(2)変性シリコーン樹脂用触媒及び

(3)タック向上剤

20 を含有して成る組成物を、粘接着用接着剤組成物として使用することにより解決される。

【0016】

【発明の作用並びに構成】本発明者の研究に依ると、上記(1)～(3)の各成分、就中上記(1)で表される一般式

【化1】のケチミンのイミノ基を、上記特定の成分と反応させて得たケチミン誘導体、又は【化2】又は【化3】のケチミンを、上記他の(1)、(2)、(3)及び(4)の各成分と併用するときは、硬化過程において粘着性が発生し、更に硬化が進行すると接着に変体する粘接着型の接着剤になることが見出された。加えて、一液系でありながら極めて貯蔵安定性に優れ、また得られた硬化物が優れた弾力性を有することも見出された。また同じく、更にこれに(1)変性ウレタン樹脂を併用するときは、更に貯蔵安定性が大きく向上することが見出された。本発明はこれらの新しい知見に基づいて完成されている。

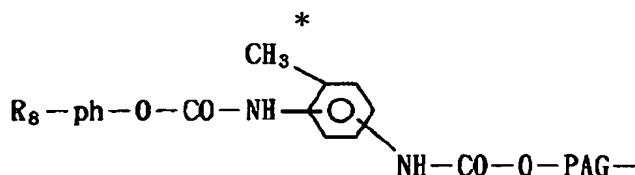
【0017】本発明に於いて使用される(1)成分たるエポキシ樹脂としては、通常のエポキシ樹脂が広い範囲で適宜に使用され、その具体例としては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等と

40 エピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や、これらを水添化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられる。

【0018】本発明に於いては、(1)成分たるエポキシ樹脂を使用するに際しては、これ単独でも良いが、下記

一般式

【0019】



【0020】【但し式中 R_8 は炭素数1~2以下のアルキル基特に好ましくはノニル基であり、phはフェニル基を示す】

【0021】で表される(イ)ブロックイソシアネート、末端をアクリレート化したウレタンプレポリマーの少なくとも1種(安定性向上剤)の併用により、貯蔵安定性がエポキシ樹脂単独の場合に比し、一段と向上する。

【0022】この安定性向上剤のブロックイソシアネートとしては、ポリオール/ジイソシアネート/アルキルフェノールを反応させて得られるもの、また末端アクリレート化ウレタンプレポリマーとしては、ポリオール/ジイソシアネート/ヒドロキシエチルアクリレートを反応させて得られるものを代表例として例示出来る。

【0023】本発明に於いて使用される【化1】で表されるケチミンとしては、例えば2,5,8-トリアザ-1,8-ノナジエン、2,10-ジメチル-3,6,9-トリアザ-2,9-ウンデカジエン、2,10-ジフェニール-3,6,9-トリアザ-2,9-ウンデカジエン、3,11-ジメチル-4,7,10-トリアザ-3,10-トリデカジエン、3,11-ジエチル-4,7,10-トリアザ-3,10-トリデカジエン、2,4,12,14-テトラメチル-5,8,11-トリアザ-4,11-ペンタデカジエン、2,4,20,22-テトラメチル-5,12,19-トリアザ-4,19-トリエイコサジエン、2,4,15,17-テトラメチル-5,8,11,14-テトラアザ-4,14-オクタデカジエンが好ましいものとして例示出来る。

【0024】またこれと反応させるべき成分としてはステレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル及びアリル(脂肪族)グリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m, p, -クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種であり、特にステレンオキサイドが好ましい。

【0025】これら反応させるべき成分は前記【化1】で表されるケチミン中のイミノ基と反応するが、該式中 m が1の場合には、2つのイミノ基のいずれか又は双方と反応しても良い。反応方法としてはこれ等両成分が反

※応じうる方法がいずれも適用出来、その代表的な方法を例示すると次の通りである。即ち前記ケチミン中のイミノ基1ヶに対し、前記成分0.5モル以上好ましくは1モル以上で混合することが望ましい。ケチミンは水分に敏感であるので、この反応は無水条件下で実施される。特に加熱する必要はないが、150℃で1~2時間加熱してもよい。配合の割合は少なくともケチミンのイミノ基が50%以上好ましくは80%以上、特に好ましくは100%反応する割合である。尚両成分のうちの1種が未反応で若干残存していてもかまわない。

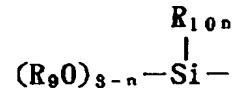
【0026】又、上記ケチミンの他、【化2】、【化3】で表されるケチミンも同様の効果があり、特にポリエーテルジアミン系が粘着力や貯蔵安定性のバランスがとれている。

【0027】尚、本発明に於いて使用されるケチミンは【化1】、【化2】、【化3】に限定されることなく、多官能(4官能以上)のケチミンを使用しても同様の効果が得られる。

【0028】本発明に於いて使用される(イ)成分たる変性シリコーン樹脂としては、一般式、

【0029】

【化5】



【0030】(式中、 R_9 は炭素数1~12の1価の炭化水素基、 R_{10} は炭素数1~6の1価の炭化水素基、 n は0~2の整数である)で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル共重合体をいう。

【0031】具体例としては、ポリ(メチルジメトキシシリルエーテル)等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル重合体は一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

【0032】本発明に於いて使用される(イ)成分たる変性シリコーン樹脂用触媒は、上記変性シリコーン樹脂を硬化せしめるための触媒であって、この作用を有するものであれば使用出来、その具体例としては、オクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸鉄、オクチル酸鉛などの金属有機カルボン酸塩、ジ-n-ブチル錫-ジ-ラウレート、ジ-n-ブチル錫-ジ-ラウレート、ジ-n-ブチル錫-ジ-フタレートなどの有機錫、アルキルチタン酸塩などが単独もしくは混合して使用できる。

【0033】これ等(イ)~(イ)の各成分の使用割合は(イ)

成分100重量部に対し、(i)成分10～200、好ましくは20～150重量部、特に好ましくは50～130重量部、(ii)成分1～160、好ましくは5～100重量部、(iii)成分10～200好ましくは40～150重量部、(iv)成分0.1～10、好ましくは6重量部以下である。又(v)成分0～200好ましくは20～100重量部、特に好ましくは(i)成分と併用して、20～80重量部である。

【0034】(v)【化1】又は【化2】又は【化3】成分たるケチミン誘導体は主にエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、特に上記特定の成分と反応したもので、エポキシ樹脂と反応すべきイミノ基がなくなるかまたは減少している或いは全くないため、その貯蔵安定性に大きく貢献する。ケチミン誘導体の使用量が上記所定量に達しない場合は硬化速度が遅くなる傾向を有し、また所定量よりも多くなると可使時間が短くなる傾向を示す。

【0035】(vi)成分たる変性シリコーン樹脂は、主に硬化後の弾力性付与及び接着性付与に関連し、変性シリコーン樹脂用触媒の存在下に空気中の水分により硬化する。この(vi)成分の使用量が上記所定の値に達しない場合には弾力性が不充分となり、また多くなると接着性が低下する傾向がある。

【0036】本発明に於いては上記(i)～(vi)の各成分の他に、脱水剤を使用することが好ましい。脱水剤は主にケチミンが水によって分解し、エポキシ樹脂と反応してしまうこと、あるいは変性シリコーン樹脂が保存中に水と反応して硬化してしまうことを未然に防止するために使用され、このような脱水作用のあるものが広く有効に使用されるが、通常ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、γ-メタクリロキシプロリルトリメトキシシランの様なアクリルシラン、アセチルアセトン、オルソギ酸エステル等が好ましいものとして使用され、その使用量は変性シリコーン樹脂100重量部に対し、1～10重量部程度である。

【0037】本発明に於いては必要に応じ更に(iv)成分 *

* たるシラン化合物を併用することが出来る。この(iv)成分は主に接着性向上の目的で使用され、通常エポキシシラン、又は(及び)これとアミノシランとの反応物がエポキシ樹脂100重量部に対し1～10重量部使用される。

【0038】本発明に於いて使用される(vi)成分たるタック向上剤としては、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂(脂肪族系、芳香族系、脂環族系、共重合系、クマロンインデン樹脂系)、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、ステレン樹脂等があげられる。

【0039】この(vi)成分は主に接着剤の初期タックの向上の目的で使用され、その使用割合は(vi)成分100重量部に対して、10～200、好ましくは40～150重量部である。

【0040】本発明に於いては更に必要に応じこの種分野に於いて從来から使用されて来たその他の各種添加剤が使用され、更に具体的には、老化防止剤、充填剤、着色剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤等が配合出来る。

【0041】本発明の一液型エポキシ樹脂系粘接着剤を調製する方法は上記各成分を、更には脱水剤やその他の添加剤を均一に混合出来る方法であればいかなる方法でも良い。調製後は適宜密封容器に入れて保存する。

【0042】また本発明に於いてはこの接着剤を用いて粘接着テープを製造することが出来る。この際の製造方法は從来法に従えば良い。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。後記表1に示す所定の各成分を所定量配合し、一液型エポキシ樹脂変成組成物を製造した。数値はいずれも重量部を示す。得られた組成物についての諸性能を表1に併記した。

【0044】

【表1】

		施 例										比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	
変性シリコン樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
変性シリコン樹脂用触媒	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
エポキシ樹脂	20	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
変性ウレタン樹脂																	
ケチミン(種)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(1)	(2)		
ケチミン(量)	10	30	50	50	50	80	50	50	50	60	18	30	80				
溶剤	8	12	15	17	19	17	17	17	17	17	12	17	17	17	50	50	
ビニルメトキシラン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
シラン化合物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
タック向上剤	40	40	40	80	120	80	80	80	80	80	80	80	80	80	40	80	
貯 藏	20℃ ×14日	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	×28日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
安 定 性	50℃ ×7日	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	×14日	△	×	×	△	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○	
初期粘着発生時間(分)	50	55	63	63	62	62	63	63	60	55	60	115	80	160	—	170	160
粘着力消失時間(日)	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	28日
接 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接 着 力	20±1℃ *直後(kgf/cm ²)	26.9	32.1	30.1	29.0	31.5	30.6	29.5	28.0	27.8	29.8	22.0	35.0	26.8	13.8	14.3	
	*60分後(kgf/cm ²)	23.1	29.0	29.5	26.6	28.0	28.3	24.6	23.0	20.9	22.0	19.9	24.7	29.3	17.3	20.1	
	*120分後(kgf/cm ²)	19.8	28.3	23.8	23.9	26.9	29.2	23.0	25.6	24.3	29.1	19.8	14.4	25.1	18.3	19.2	
	*180分後(kgf/cm ²)	16.3	18.8	10.4	25.4	27.5	26.4	16.5	14.8	24.5	28.0	14.0	5.8	20.8	16.9	20.0	
	50℃耐熱(kgf/cm ²)	20.1	23.3	24.0	18.7	16.5	23.9	18.7	18.4	20.1	15.5	23.5	24.0	23.5	7.0	7.5	

【0045】但し表1中のケチミン1～5は夫々次の通り。

ケチミン1：2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン 1 *50

* モルとスチレンオキサイド 1モルを150℃×2時間加熱反応させたもの。

【0046】ケチミン2：【化6】

ケチミン3：【化7】

ケチミン4：【化8】

ケチミン5：【化9】

又同じく表1中の*は初期粘着発生後のオープンタイムである。

【0047】

【実施例1】変性シリコン樹脂（鐘淵化学工業製「カネカサイリル5A01」）100重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製「エピコート828」）20重量部、テレペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製「YSポリスターT145」）40重量部を減圧・加熱下で均一になるまで攪拌混合する。均一になれば室温まで冷却し、そこへケチミン-1、10重量部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（日本ユニカ一製「NUCシリコンA171」）3重量部、シラン化合物としてエポキシシラン（信越化学製「KBM403」）2重量部、変性シリコン樹脂用触媒としてジブチル錫化合物（三共有機合成製「スタンSB-65」）3重量部を加え、減圧攪拌して均一になったのち、粘度調整のためにトルエン（試薬一級）8重量部を加え、常圧攪拌して組成物を製造した。

【0048】

【実施例2～5】エポキシ樹脂量それに伴うケチミン量、テレペンフェノール樹脂量、且つ溶剤量を変化させ、その他は実施例1と同様とした。

【0049】

【実施例6～9】ケチミンの種類を対応する各ケチミンとし、それに伴うケチミン量を変化させ、その他は実施例4と同様とした。

【0050】

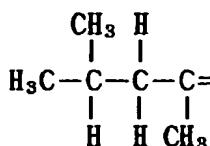
【実施例10～11】ブロックイソシアネート（バイエル社製「ディスマキヤップ11」）を併用し、それに伴うケチミン量を変化させ、その他は実施例4と同様とした。

【0051】

【実施例12】タック向上剤を添加しない以外は、その他は実施例6と同様とした。

【0052】

【実施例13】実施例6で作成した粘接着剤を不織布に500g/m²含浸させ、50℃で7分間乾燥、硬化させたのち、直ちに両面に離型紙を貼り、粘接着型の両面テープを作成した。作成後、水分による反応の進行を防ぐ*



* ために、アルミラミネート製の容器に入れ貯蔵した。得られたテープについての諸特性を表1に併記した。

【0053】

【比較例1】変性シリコン樹脂（鐘淵化学工業製「カネカサイリル5A01」）100重量部、テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル製「YSポリスターT145」）40重量部を減圧・加熱下で均一になるまで攪拌混合する。均一になれば室温まで冷却し、変性シリコン用触媒としてジブチル錫化合物（三共有機製スタン#918）3重量部を加え、粘度調整のためにトルエン（試薬一級）50重量部を加え、常圧攪拌して組成物を製造した。

【0054】

【比較例2】テルペンフェノール樹脂量、且つ溶剤量を変化させ、その他は比較例1と同様とした。これ等各例の特性を表1に示す。但し表1の各特性は次の方法で測定したものである。

【0055】【貯蔵安定性】上記組成物をガラス瓶に充填密栓して20℃×7日、28日、又は50℃×7日、

20 14日間放置の後に、組成物の粘度を観察した。判定基準【（）内テープ】は次の通りとなした。

【0056】◎・・・変化なし（変化なし）

○・・・わずかに増粘（わずかに粘着力低下）

△・・・増粘大（粘着力低下）

×・・・ゲル化（非粘着）

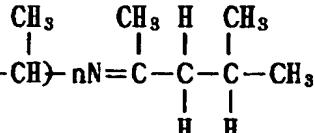
【0057】【初期粘着発生時間】各組成物を金属板上に200μ（WET）の厚さに塗布し、塗膜が指に転着しなくなり、タックが発生する時間を観察した。なお測定は20℃で行った。

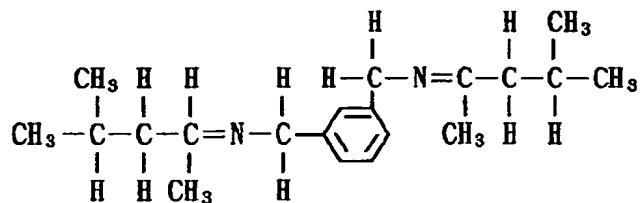
30 【0058】【粘着力消失時間】初期粘着力より著しく粘着力が低下し、仮止めの効果がなくなる日時を観察した。なお測定は20℃で行った。

【0059】【接着性】JIS K 6852を参照し、接着性を評価した。なお供試体としてはカバ材を使用し、塗布量は約200g/m²片面塗布とした。なお試験は20℃で行い養生は7日間とした。

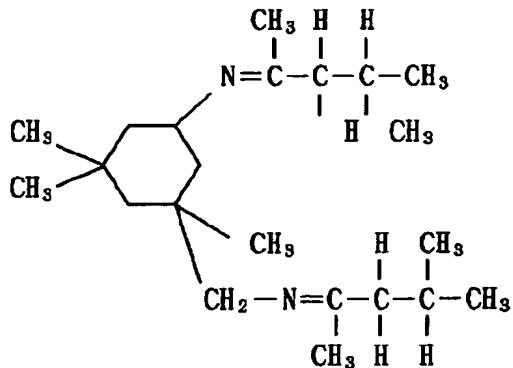
【0060】【耐熱接着性】上記と同様の供試体を作成、20℃で7日間養生したのち、50℃のチャンバーに2時間放置したのち、同一温度にて接着力を測定した。尚、オープンタイムは60分のものを使用した。

【化6】

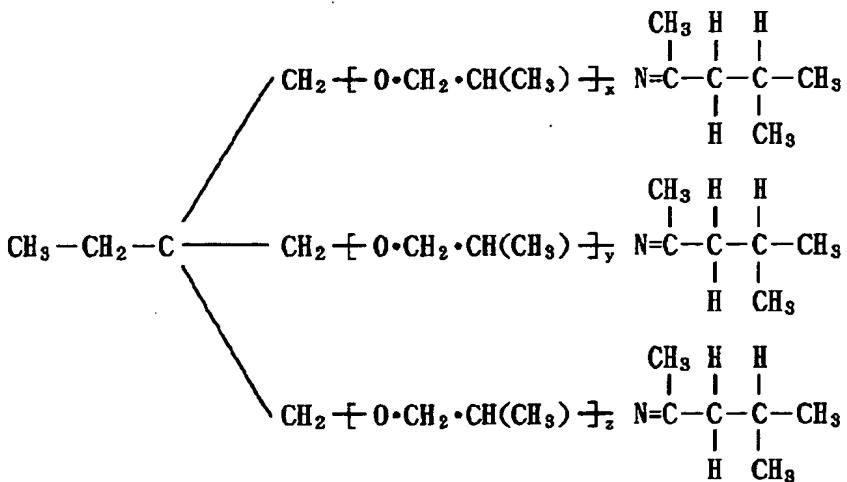




【化8】



【化9】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正內容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 一液硬化型エポキシ樹脂系粘接着剤接着剤、及びこれを用いた粘接着型テープ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) エポキシ樹脂

(口) 下記一般式

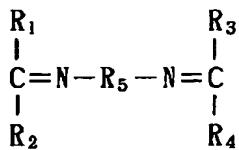
【化1】【但し式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一または異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、 X_1 、 X_2 、

* 及び X_n は同一または相違なる炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を示し、m は 0 ~ 1 の整数である] で表されるケチミンであつて、且つその骨格中のイミノ基がスチレンオ

40 ルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m, p-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル

50

ルエーテルの少なくとも1種と反応したもの。又は、
【化2】



で表されるケチミン。【但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有し又は有しないフェニル基である。また、R₅はベースとなるジアミンの骨格であり、そのジアミンとしてはポリエーテルジアミン、脂肪芳香族ジアミン、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、複素環式ジアミン、又は脂肪族ポリジアミン等を示す。】又は【化3】で表されるケチミン。【但し式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有して又は有しないフェニル基である。また、R₇はベースとなるトリアミンの骨格であり、そのトリアミンとしては、ポリエーテルトリアミン、脂環式トリアミン、脂環・芳香族トリアミン等を示す。】

(ハ) 変性シリコーン樹脂

(ニ) 変性シリコーン樹脂用触媒及び

(ホ) タック向上剤

を含有してなる一液硬化型エポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項2】 (ヘ) 変性ウレタン樹脂が更に含有されている請求項1に記載のエポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項3】 (ト) シラン化合物が更に含有されている請求項1に記載のエポキシ樹脂系粘接着型接着剤。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかの接着剤を用いた粘接着型テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ樹脂系接着剤に関し、更に詳しくは一液硬化型のエポキシ樹脂系粘接着剤に関し、特に、仮止めを必要とする同種又は異種材料の接着に極めて好適な粘接着型接着剤及び同テープに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の一液硬化型のエポキシ接着剤は、硬化過程において粘着性がないために、両面テープでの仮止めをしたり、粘着テープで接着物を外部より仮固定する等の必要性があり、極めて煩わしい操作を必須とした。

【0003】 また、粘着性のあるゴム系接着剤や粘着剤は当然ながら初期の粘着性は良好であるが、長期の接着性や耐熱性に問題があり、その使用範囲には限界があった。

【0004】 このため、粘着から接着へ変わるという理想的な一液型室温硬化型接着剤やテープは現在いまだ実用には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、一液型のエポキシ樹脂系接着剤でありながら、常温で硬化でき、その硬化過程において仮止めの必要としない粘着性が発生し、更に硬化が進行すると接着へと変体し、耐熱性や耐久性が優れ、貯蔵安定性が大きく、しかも弾力性の優れた硬化物を与える接着剤を新たに開発することである。

【0006】 また、この粘接着剤を用いて作成した片面及び両面テープは、初期粘着性を当然に有し、上記同様に耐熱性や耐久性の優れた接着性テープに変体する。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この課題は、

(イ) エポキシ樹脂

(ロ) 下記一般式

【0008】

【化1】

【0009】 【但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一または異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、X₁、X₂及びX₃は同一または相違なる炭素数2～6のアルキレン基を示し、mは0～1の整数である】

【0010】 で表されるケチミンであって、且つその骨格中のイミノ基がスチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテル、P-t e r t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-s e c-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m, p-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種と反応したもの。又は、

【0011】

【化2】

【0012】 で表されるケチミン。【但し式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一又は異なる水素、炭素数1～6のアルキル基、又はアルキル基を有し又は有しないフェニル基である。また、R₅はベースとなるジアミンの骨格であり、そのジアミンとしてはポリオキシエチレンジアミンやポリオキシプロピレンジアミン等のポリエーテルジアミン、キシリレンジアミン等の脂肪芳香族アミン、フェニレンジアミンやジアミノジフェニルメタン等

の芳香族アミン、メンセンジアミンやイソホロンジアミン等の脂環式アミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等の複素環式ジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンである。]又は

【0013】

【化3】

【0014】で表されるケチミン。[但し式中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は同一又は異なる水素、炭素数1~6のアルキル基、又はアルキル基を有して又は有しないフェニル基である。また、R₇はベースとなるトリアミンの骨格であり、そのトリアミンとしては、トリオールより誘導される脂肪族トリアミン等のポリエーテルトリアミンや、ポリシクロアリファティクトリアミン等の脂環式トリアミンや、アリルアミンを有したポリシクロアリファティクトリアミン等の脂環・芳香族トリアミン等である。]

【0015】(ハ)変性シリコーン樹脂

(ニ)変性シリコーン樹脂用触媒及び

(ホ)タック向上剤

を含有して成る組成物を、粘接着用接着剤組成物として使用することにより解決される。

【0016】

【発明の作用並びに構成】本発明者の研究に依ると、上記(イ)~(ホ)の各成分、就中上記(ロ)で表される一般式【化1】のケチミンのイミノ基を、上記特定の成分と反応させて得たケチミン誘導体、又は【化2】又は【化3】のケチミンを、上記他の(イ)、(ハ)、(ニ)及び(ホ)の各成分と併用するときは、硬化過程において粘着性が発生し、更に硬化が進行すると接着に変体する粘接着型の接着剤になることが見出された。加えて、一液系でありながら極めて貯蔵安定性に優れ、また得られた硬化物が優れた弾力性を有することも見出された。また同じく、更にこれに(ヘ)変性ウレタン樹脂を併用するときは、更に貯蔵安定性が大きく向上することが見出された。本発明はこれらの新しい知見に基づいて完成されている。

【0017】本発明に於いて使用される(イ)成分たるエポキシ樹脂としては、通常のエポキシ樹脂が広い範囲で適宜に使用され、その具体例としては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等とエピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や、これらを水添化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられる。

【0018】本発明に於いては、(イ)成分たるエポキシ樹脂を使用するに際しては、これ単独でも良いが、下記一般式

【0019】

【化4】

【0020】[但し式中R₈は炭素数1~2以下のアルキル基特に好ましくはノニル基であり、pHはフェニル基を示す]

【0021】で表される(ヘ)プロックイソシアネート、末端をアクリレート化したウレタンプレポリマーの少なくとも1種(安定性向上剤)の併用により、貯蔵安定性がエポキシ樹脂単独の場合に比し、一段と向上する。

【0022】この安定性向上剤のプロックイソシアネートとしては、ポリオール/ジイソシアネート/アルキルフェノールを反応させて得られるもの、また末端アクリレート化ウレタンプレポリマーとしては、ポリオール/ジイソシアネート/ヒドロキシエチルアクリレートを反応させて得られるものを代表例として例示出来る。

【0023】本発明に於いて使用される【化1】で表されるケチミンとしては、例えば2, 5, 8-トリアザ-1, 8-ノナジエン、2, 10-ジメチル-3, 6, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、2, 10-ジフェニール-3, 6, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、3, 11-ジメチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、3, 11-ジエチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン、2, 4, 20, 22-テトラメチル-5, 12, 19-トリアザ-4, 19-トリエイコサジエン、2, 4, 15, 17-テトラメチル-5, 8, 11, 14-テトラアザ-4, 14-オクタデカジエンが好ましいものとして例示出来る。

【0024】またこれと反応させるべき成分としてはスチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル及びアリル(脂肪族)グリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m, p, -クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種であり、特にスチレンオキサイドが好ましい。

【0025】これら反応させるべき成分は前記【化1】で表されるケチミン中のイミノ基と反応するが、該式中

mが1の場合には、2つのイミノ基のいずれか又は双方と反応しても良い。反応方法としてはこれ等両成分が反応しうる方法がいずれも適用出来、その代表的な方法を例示すると次の通りである。即ち前記ケチミン中のイミノ基1ヶに対し、前記成分0.5モル以上好ましくは1モル以上で混合することが望ましい。ケチミンは水分に敏感があるので、この反応は無水条件下で実施される。特に加熱する必要はないが、150℃で1～2時間加熱してもよい。配合の割合は少なくともケチミンのイミノ基が50%以上好ましくは80%以上、特に好ましくは100%反応する割合である。尚両成分のうちの1種が未反応で若干残存していてもかまわない。

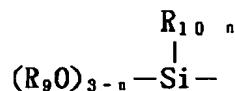
【0026】又、上記ケチミンの他、【化2】、【化3】で表されるケチミンも同様の効果があり、特にポリエーテルジアミン系が粘着力や貯蔵安定性のバランスがとれている。

【0027】尚、本発明に於いて使用されるケチミンは【化1】、【化2】、【化3】に限定されることなく、多官能(4官能以上)のケチミンを使用しても同様の効果が得られる。

【0028】本発明に於いて使用される(ハ)成分たる変性シリコーン樹脂としては、一般式、

【0029】

【化5】



【0030】(式中、R₉は炭素数1～12の1価の炭化水素基、R₁₀は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル共重合体をいう。

【0031】具体例としては、ポリ(メチルジメトキシシリルエーテル)等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル重合体は一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

【0032】本発明に於いて使用される(ニ)成分たる変性シリコーン樹脂用触媒は、上記変性シリコーン樹脂を硬化せしめるための触媒であって、この作用を有するものであれば使用出来、その具体例としては、オクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸鉄、オクチル酸鉛などの金属有機カルボン酸塩、ジ-n-ブチル錫ジーラウレート、ジ-n-ブチル錫ジーラウレート、ジ-n-ブチル錫ジーフタレートなどの有機錫、アルキルチタン酸塩などが単独もしくは混合して使用できる。

【0033】これ等(イ)～(ホ)の各成分の使用割合は(ハ)成分100重量部に対し、

(イ)成分10～200、好ましくは20～150重量部、特に好ましくは50～130重量部、(ロ)成分1～160、好ましくは5～100重量部、(ホ)成分1

0～200好ましくは40～150重量部、(ト)成分0.1～10、好ましくは6重量部以下である。又

(ヘ)成分0～200好ましくは20～100重量部、特に好ましくは(イ)成分と併用して、20～80重量部である。

【0034】(ロ)【化1】又は【化2】又は【化3】成分たるケチミン誘導体は主にエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、特に上記特定の成分と反応したもので、エポキシ樹脂と反応すべきイミノ基がなくなるかまたは減少している或いは全くないため、その貯蔵安定性に大きく貢献する。ケチミン誘導体の使用量が上記所定量に達しない場合は硬化速度が遅くなる傾向を有し、また所定量よりも多くなると可使時間が短くなる傾向を示す。

【0035】(ハ)成分たる変性シリコーン樹脂は、主に硬化後の弾力性付与及び接着性付与に関連し、変性シリコーン樹脂用触媒の存在下に空気中の水分により硬化する。この(ハ)成分の使用量が上記所定の値に達しない場合には弾力性が不充分となり、また多くなると接着性が低下する傾向がある。

【0036】本発明に於いては上記(イ)～(ホ)の各成分の他に、脱水剤を使用することが好ましい。脱水剤は主にケチミンが水によって分解し、エポキシ樹脂と反応してしまうこと、あるいは変性シリコーン樹脂が保存中に水と反応して硬化してしまうことを未然に防止するために使用され、このような脱水作用のあるものが広く有効に使用されるが、通常ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、γ-メタクリロキシプロリルトリメトキシシランの様なアクリルシラン、アセチルアセトン、オルソギ酸エステル等が好ましいものとして使用され、その使用量は変性シリコーン樹脂100重量部に対し、1～10重量部程度である。

【0037】本発明に於いては必要に応じ更に(ト)成分たるシラン化合物を併用することが出来る。この

(ト)成分は主に接着性向上の目的で使用され、通常エポキシシラン、又は(及び)これとアミノシランとの反応物がエポキシ樹脂100重量部に対し1～10重量部使用される。

【0038】本発明に於いて使用される(ホ)成分たるタック向上剤としては、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂(脂肪族系、芳香族系、脂環族系、共重合系、クマロンインデン樹脂系)、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、スチレン樹脂等があげられる。

【0039】この(ホ)成分は主に接着剤の初期タックの向上の目的で使用され、その使用割合は(ハ)成分100重量部に対して、10～200、好ましくは40～150重量部である。

【0040】本発明に於いては更に必要に応じこの種分野に於いて従来から使用されて来たその他の各種添加剤

が使用され、更に具体的には、老化防止剤、充填剤、着色剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤等が配合出来る。

【0041】本発明の一液型エポキシ樹脂系粘接着剤を調製する方法は上記各成分を、更には脱水剤やその他の添加剤を均一に混合出来る方法であればいかなる方法でも良い。調製後は適宜密封容器に入れて保存する。

【0042】また本発明に於いてはこの接着剤を用いて粘接着テープを製造することが出来る。この際の製造方法は従来法に従えば良い。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。後記表1に示す所定の各成分を所定量配合し、一液型エポキシ樹脂変成組成物を製造した。数値はいずれも重量部を示す。得られた組成物についての諸性能を表1に併記した。

【0044】

【表1】

実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
変性シリコン樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
変性シリコン樹脂用触媒	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
エポキシ樹脂	20	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
変性ワレタン樹脂															
ケチミン(種)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)
ケチミン(量)	10	30	50	50	50	80	50	50	60	60	18	30	30	30	30
溶剤	8	12	15	17	19	17	17	17	17	17	12	17	17	17	17
ビニルメトキシラン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シラン化合物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タック向上部	40	40	40	80	120	80	80	80	80	80	80	80	40	80	80
貯蔵	20°C × 14日	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
安定期	50°C × 7日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
性	× 14日	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
初期粘着時間(分)	50	55	63	62	63	62	63	63	60	115	80	—	170	160	160
粘着力消失時間(日)	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	3日	28日	28日	3日
粘着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着	20±1°C *直後(kgf/cm²)	26.9	32.1	30.1	29.0	31.5	30.6	29.5	28.0	27.8	29.8	22.0	26.8	13.8	14.3
着	1°C *60分後(kgf/cm²)	23.1	29.0	29.5	26.6	28.0	28.3	24.6	23.0	20.9	22.0	19.9	29.3	17.3	20.1
性	65±5°C *120分後(kgf/cm²)	19.8	28.3	23.8	23.9	26.9	29.2	23.0	25.6	24.3	29.1	19.8	25.1	18.3	19.2
	58RB *180分後(kgf/cm²)	16.3	18.8	10.4	25.4	27.5	26.4	16.5	14.8	24.5	28.0	14.0	20.8	16.9	20.0
	50°C耐熱(kgf/cm²)	20.1	22.3	24.0	18.7	16.5	23.9	18.7	18.4	20.1	15.5	23.5	23.5	7.0	7.5

【0045】但し表1中のケチミン1～5は夫々次の通り。ケチミン1:2, 4, 12, 14-テトラメチル-

5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン-1モルとスチレンオキサイド 1モルを150°C×2

【0065】 [初期粘着発生時間] 各組成物を金属板上に 200μ (WET) の厚さに塗布し、塗膜が指に転着しなくなり、タックが発生する時間を観察した。なお測定は 20°C 、65%RHで行った。

【0066】 [粘着力消失時間] 初期粘着力より著しく粘着力が低下し、仮止めの効果がなくなる日時を観察した。なお測定は 20°C 、65%RHで行った。

【0067】 [接着性] JIS K 6852を参照

し、接着性を評価した。なお供試体としてはカバ材を使用し、塗布量は約 200 g/m^2 片面塗布とした。なお試験は 20°C で行い養生は 7 日間とした。

【0068】 [耐熱接着性] 上記と同様の供試体を作成、 20°C で 7 日間養生したのち、 50°C のチャンバーに 2 時間放置したのち、同一温度にて接着力を測定した。尚、オープンタイムは 60 分のものを使用した。